



(51) МПК

C07C 13/62 (2006.01)

C07C 13/64 (2006.01)

C07C 13/70 (2006.01)

C07C 2/86 (2006.01)

C07C 1/26 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012137555/04, 03.09.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
03.09.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 03.09.2012

(45) Опубликовано: 20.12.2013 Бюл. № 35

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Swager, T.M. "Fluorescent porous polymer films as TNT Chemosensors: Electronic and Structural Effects", J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 11864-11873. CN 102051184 A, 11.05.2011. Thomas S.W., III; Joly, G.D.; Swager, "Chemical sensors based on amplifying fluorescent conjugated polymers" T.M. Chem. Rev. 2007, 107, 1339-1386. RU 2118954 C1, 20.09.1998.

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,  
центр интеллектуальной собственности, Т.В.  
Маркс

(72) Автор(ы):

Зырянов Григорий Васильевич (RU),  
Копчук Дмитрий Сергеевич (RU),  
Ковалев Игорь Сергеевич (RU),  
Цейтлер Татьяна Алексеевна (RU),  
Слепухин Павел Александрович (RU),  
Чупахин Олег Николаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

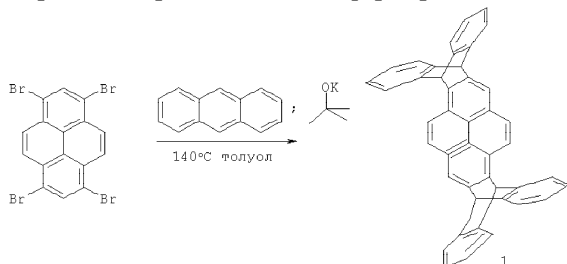
Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
"Уральский федеральный университет имени  
первого Президента России Б.Н. Ельцина"  
(RU),  
Общество с ограниченной  
ответственностью "Сфера" (RU)

## (54) СПОСОБ СИНТЕЗА 1,2,6,7-БИС-(9Н,10Н-АНТРАЦЕН-9,10-ДИИЛ)ПИРЕНА-МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО ОПТИЧЕСКОГО СЕНСОРА ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ НИТРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу синтеза 1,2,6,7-бис-(9Н,10Н-антрацен-9,10-диил)пирена 1 путем взаимодействия генерируемого in situ аринового производного пирена с антраценом в атмосфере аргона

Предлагаемое изобретение предоставляет способ синтеза указанного соединения, которое может использоваться в качестве мономолекулярного оптического сенсора для обнаружения нитроароматических соединений. 1 пр., 1 табл.





FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

*C07C 13/62* (2006.01)*C07C 13/64* (2006.01)*C07C 13/70* (2006.01)*C07C 2/86* (2006.01)*C07C 1/26* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012137555/04, 03.09.2012**(24) Effective date for property rights:  
**03.09.2012**

Priority:

(22) Date of filing: **03.09.2012**(45) Date of publication: **20.12.2013 Bull. 35**

Mail address:

**620002, g.Ekaterinburg, ul. Mira, 19, UrFU,  
tsentr intellektual'noj sobstvennosti, T.V. Marks**

(72) Inventor(s):

**Zyrjanov Grigorij Vasil'evich (RU),  
Kopchuk Dmitrij Sergeevich (RU),  
Kovalev Igor' Sergeevich (RU),  
Tsejtler Tat'jana Alekseevna (RU),  
Slepukhin Pavel Aleksandrovich (RU),  
Chupakhin Oleg Nikolaevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe  
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego  
professional'nogo obrazovaniya "Ural'skij  
federal'nyj universitet imeni pervogo Prezidenta  
Rossii B.N. El'tsina" (RU),  
Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennost'ju  
"Sfera" (RU)****(54) METHOD FOR SYNTHESIS OF 1,2,6,7-BIS-(9H, 10H-ANTHRACENE-9,10-DIYL)PYRENE - MONOMOLECULAR OPTICAL SENSOR FOR DETECTING NITROAROMATIC COMPOUNDS**

(57) Abstract:

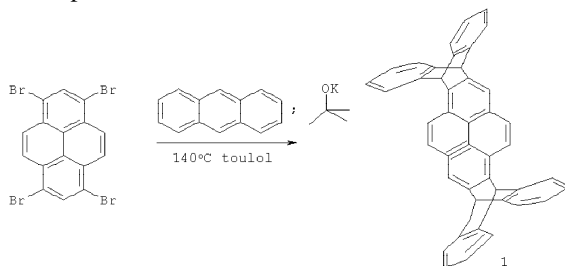
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method for synthesis of 1,2,6,7-bis-(9H, 10H-anthracene-9,10-diyl)pyrene 1 by reacting an in situ generated aryne derivative of pyrene with anthracene in an argon atmosphere

The present invention provides a method for synthesis of said compound, which can be used as a monomolecular optical sensor for detecting nitroaromatic compounds.

EFFECT: improved method.

1 ex, 1 tbl



Область техники, к которой относится изобретение.

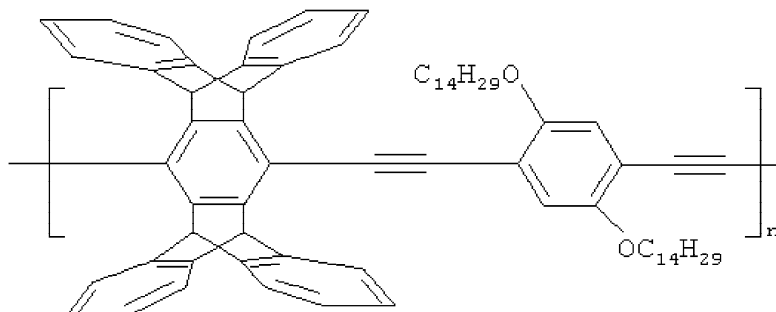
Изобретение относится к области органического синтеза сенсорных материалов и касается тетразамещенного пирена, обладающего сенсорными свойствами и предназначенного для удаленного обнаружения присутствия нитроароматических соединений на поверхностях, в растворах неполярных растворителей, воды и в воздухе в сверхмалых концентрациях на основании изменения оптических свойств - тушения фотолюминесценции - означенного сенсора при контакте с молекулами нитроароматических соединений. Изобретение может быть использовано для синтеза сенсорных замещенных пиренов, которые могут найти применение в таможенных службах, силовых структурах (армия, полиция и т.д), научно-исследовательских лабораториях, а также в быту и сельском хозяйстве.

Уровень техники.

Пирен сам по себе достаточно известен как мономолекулярный сенсор на п-дефицитные ароматические соединения, в том числе на нитроароматические производные. Хотя константы тушения фотолюминесценции Штерна-Фольмера у него удовлетворительные, он нашел ограниченное применение как сенсор взрывчатых веществ. Например, в растворенном состоянии, в составе полистирольных нановолокон (Ying Wang, Anthony La, Yu Ding, Yixin Liu, and Yu Lei Adv. Func. Mat. 2012 1, 1), мембрана из которых использовалась для визуального обнаружения скрытых в почве взрывчатых веществ и их паров. Пирен использовался как сенсор для непрямого обнаружения взрывчатых веществ и продуктов их разложения в условиях высокоэффективной жидкостной хроматографии (John V. Goodpaster and Victoria L. McGuffin Anal. Chem. 2001, 73, 2004-2011). В случае 2,4-дипитротолуола константа тушения фотолюминесценции Штерна-Фольмера составила ( $K_{sv}=386 \text{ M}^{-1}$ ).

В настоящее время способов получения 1,2,6,7-бис-(9H,10H-антрацен-9,10-диил)пирена 1 (далее бисиптиценопирен) в мировой литературе не описано.

Имеются данные о возможности использования смешанных полимеров, включающих пентиптицен-ацетиленовые звенья для визуального определения 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) на воздухе (Thomas, S.W., III; Joly, G.D.; Swager, T.M. Chem. Rev. 2007, 107, 1339-1386; Yang, J.-S.; Swager, T.M.J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 5321-5322; Yang, J.-S.; Swager, T.M.J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 11864-11873). Также известен способ получения 1,4-диэтинилпроизводных пентиптицена 2 (Thomas, S.W., III; Joly, G.D.; Swager, T.M. Chem. Rev. 2007, 107, 1339-1386; Yang, J.-S.; Swager, T.M.J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 5321-5322; Yang, J.-S.; Swager, T.M.J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 11864-11873), которые являются структурными аналогами 1.



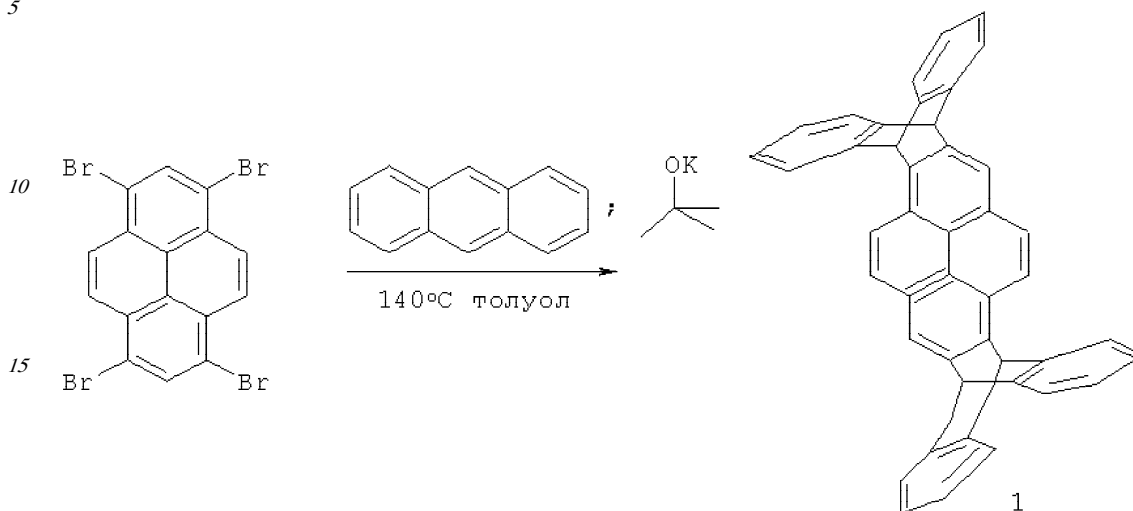
2

Сущность изобретения.

Сущность изобретения составляет способ получения 1,2,6,7-бис-(9H,10H-антрацен-9,10-диил)пирена («бисиптиценопирен») 1 - оптического сенсора на п-

дефицитные (гетеро)ароматические соединения, включающий взаимодействие генерируемого *in situ* аринового производного пирена с антраценом в атмосфере аргона. При подсчете практического выхода, считая на легко доступный тетрабромпирен, выход 1 составляет 40%.

5



20

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения.

#### 4.1. Синтез 1,2,6,7-бис-(9H,10H-антрацен-9,10-диил)пирена (1)

Смесь тетрабромпирена<sup>1</sup> (<sup>1</sup> Venkataramana, G.; Sankararaman, S. Eur. J. Org. Chem. 2005, 4162.) (1 г, 1.93 ммоль), антрацена (1.78 г, 9.66 ммоль) и трет-бутилата калия (1.34 г, 12 ммоль) суспендируют в 60 мл сухого свежеперегнанного толуола и перемешивают полученную смесь при 140°C в течение 15 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают при пониженном давлении. Остаток перекристаллизовывают из толуола, промывают метанолом, сушат на воздухе.

1,2,6,7-бис-(9H,10H-антрацен-9,10-диил)пирен («бисптитценопирен»). Тпл>250°C; Выход 0.43 г (0.77 ммоль, 40%). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 5.78 (с, 2H, H-C(sp<sup>3</sup>)), 6.38 (с, 2H, H-C(sp<sup>3</sup>)), 6.99 (м, 8H, антранил), 7.50 (м, 4H, антранил), 7.95 (д, 2H, <sup>3</sup>J 9.2 Гц, пирен), 8.12 (с, 2H, пирен), 8.46 (д, 2H, <sup>3</sup>J 9.2 Гц, пирен). ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 49.88, 54.97, 120.17, 121.44, 121.13, 123.77, 123.93, 125.20, 125.28, 125.87, 127.54, 128.13, 139.02, 142.37, 145.38, 146.28. EI-MS (m/z): 554 (100). Вычислено для C<sub>44</sub>H<sub>26</sub>\*H<sub>2</sub>O, %: C 92.28, H 4.93. Найдено, %: C 92.11, H 4.87.

Заявленное соединение представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в нитробензоле, бензоле, хлороформе, нерастворимое в метаноле и воде.

#### 4.2. Визуальное обнаружение пирроароматических соединений с использованием заявляемых соединений (1-2)

##### Пример 1.

Изучение взаимодействия 1 с нитроароматическими соединениями проводили в растворах сухого тетрагидрофурана в концентрациях сенсора (5-10)·10<sup>-6</sup> М в зависимости от значения коэффициента абсорбции по данным УФ (A≤0.1).

Флуоресцентное титрование проводили, используя раствор нитроароматического соединения: 2,4-динитротолуол (ДНТ), 5·10<sup>-3</sup> М. Критерием для оценки эффективности заявленных соединений и прототипа являлось значение константы Штерн-Фольмера (Stern-Volmer) - константы тушения, она же константа ассоциации полученного комплекса заявленных соединений нитроароматических соединений и выражаемой уравнением

$$I^0/I=1+K_{sv}*[Q],$$

где  $I^0$ ,  $I$  - интенсивность флуоресценции до и после добавления нитроароматического соединения (quencher);  $Q$  - концентрация нитроароматического соединения, моль/л;  $K_{sv}$  - значение константы, (моль/л)<sup>-1</sup>

| Значения констант тушения флуоресценции заявленного соединения 1 и соединения-протипа (пирен) в линейном приближении, |                                |                                    |
|---|--------------------------------|------------------------------------|
| $K_{sv}^a$ (моль/л) <sup>-1</sup>   |                                |                                    |
|   | $K_{sv}^a$ , М <sup>-1</sup> 1 | $K_{sv}^a$ , М <sup>-1</sup> пирен |
| 2,4-ДНТ   | 14.32·10 <sup>3</sup>          | 0.93·10 <sup>3</sup>               |

Результаты экспериментов показали высокую эффективность заявленного соединения для визуального обнаружения нитроароматических соединений. Соединение-прототип обладает меньшей эффективностью в аналогичных условиях. Предложенный способ синтеза является уникальным в ряду пирена.

#### Формула изобретения

Способ синтеза 1,2,6,7-бис-(9Н,10Н-антрацен-9,10-диил)пирена 1-мономолекулярного оптического сенсора для обнаружения нитроароматических соединений путем взаимодействия генерируемого in situ аринового производного пирена с антраценом в атмосфере аргона

